

(6)

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 09157006 A

(43) Date of publication of application: 17.06.97

(51) Int. Cl.

C04B 35/46
G01L 1/12
H01L 41/187
H01L 41/24

(21) Application number: 07312539

(22) Date of filing: 30.11.95

(71) Applicant: KYOCERA CORP

(72) Inventor:
ONIZUKA KATSUHIKO
HIGASHIBETSUPU MAKOTO
YOSHIMURA KENICHI
EGUCHI TOMONOBU

(54) PIEZOELECTRIC PORCELAIN COMPOSITION

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a porcelain compsn. having a high electromechanical coupling factor, a low mechanical quality factor and a low relative dielectric constant and excellent in heat resistance by specifying the compsn. of a perovskite type compd. contg. Pb, Zr, Ti, Sr, Na, Nb, Y, Cr and Co.

SOLUTION: This porcelain compsn. is a perovskite type compd. contg. at least Pb, Zr, Ti, Sr, Na, Nb, Y, Cr and Co as metallic components and is represented by the formula (where M is La, Gd, Nd, Sm or Pr, $0.005 \leq x \leq 0.08$, $0.001 \leq y \leq 0.005$, $0.002 \leq z \leq 0.05$, $0.95 \leq a \leq 1.05$, $0.47 \leq b \leq 0.70$, $0.02 \leq c \leq 0.31$, $0.11 \leq d \leq 0.42$, $0.01 \leq e \leq 0.12$, $0.02 \leq f \leq 0.15$, $0.46 \leq g \leq 0.52$ and $b+c+d+e=1.00$). This compsn. is especially fit for the 2nd intermediate-frequency filters of movable communications appliances such as analogue and digital cellular phones.

(Pb_{1-x-y-z}Sr_xNa_yM_z)(Nb_aY_bCr_cCo_d), Ti_eZr_fgO₃

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-157006

(43) 公開日 平成9年(1997)6月17日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/46			C 0 4 B 35/46	M
G 0 1 L 1/12			G 0 1 L 1/12	
H 0 1 L 41/187			H 0 1 L 41/18	1 0 1 D
41/24			41/22	A

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平7-312539	(71) 出願人	000006633 京セラ株式会社 京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22
(22) 出願日	平成7年(1995)11月30日	(72) 発明者	鬼塚 克彦 鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	東別府 誠 鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	吉村 健一 鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 圧電磁器組成物

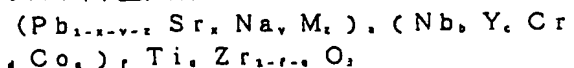
(57) 【要約】

【課題】耐熱性が低くリフロー半田付け前後の圧電特性や共振周波数の変化が大きく、実用上の問題となっていた。

【解決手段】組成式を $(\text{Pb}_{1-x-y-z}\text{Sr}_x\text{Na}_y\text{M}_z)_2(\text{Nb}_2\text{Y}_2\text{Cr}_2\text{Co}_2)\text{Ti}_2\text{Zr}_{1-x-y-z}\text{O}_{12}$ (ここで、MはLa, Gd, Nd, Sm, Prのうち少なくとも一種)と表わした時、前記x, y, z, a, b, c, d, e, f, gが、 $0.005 \leq x \leq 0.08$ 、 $0.001 \leq y \leq 0.005$ 、 $0.002 \leq z \leq 0.05$ 、 $0.95 \leq a \leq 1.05$ 、 $0.47 \leq b \leq 0.70$ 、 $0.02 \leq c \leq 0.31$ 、 $0.11 \leq d \leq 0.42$ 、 $0.01 \leq e \leq 0.12$ 、 $0.02 \leq f \leq 0.15$ 、 $0.46 \leq g \leq 0.52$ 、 $b+c+d+e=1.00$ を満足するものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】金属成分として少なくともPb、Zr、Ti、Sr、Na、Nb、Y、CrおよびCoを含むペロブスカイト型化合物であって、その組成式を



(ここで、MはLa、Gd、Nd、Sm、Prのうち少なくとも一種)と表わした時、前記x、y、z、a、

b、c、d、e、f、gが

$$0.005 \leq x \leq 0.08$$

$$0.001 \leq y \leq 0.005$$

$$0.002 \leq z \leq 0.05$$

$$0.95 \leq a \leq 1.05$$

$$0.47 \leq b \leq 0.70$$

$$0.02 \leq c \leq 0.31$$

$$0.11 \leq d \leq 0.42$$

$$0.01 \leq e \leq 0.12$$

$$0.02 \leq f \leq 0.15$$

$$0.46 \leq g \leq 0.52$$

$$b+c+d+e=1.00$$

を満足することを特徴とする圧電磁器組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば、セラミックフィルタ、セラミックレゾネータ、超音波応用振動子、圧電ブザー、圧電点火ユニット、超音波モータ、圧電ファン、圧電センサ、圧電アクチュエータ等に用いられる圧電磁器組成物に係わり、特に、アナログセルラーフォン、デジタルセルラーフォン等の移動体通信機の第二中間周波数フィルタに適する圧電磁器組成物に関する。

【0002】

【従来技術】従来から、圧電磁器組成物を利用した製品としては、例えばセラミックフィルタ、セラミックレゾネータ、超音波応用振動子、圧電ブザー、圧電点火ユニット、超音波モータ、圧電ファン、圧電センサ、圧電アクチュエータ等がある。

【0003】ここで、セラミックフィルタ、セラミックレゾネータ等の素子としては、 $PbZrO_3$ 、 $-PbTiO_3$ を主成分とした磁器組成物が利用されており、これにNb、O₃やMnO₃等の金属酸化物、 $Pb(Nb_{1/3}Mg_{1/3})O_3$ や $Pb(Nb_{1/3}Co_{1/3})O_3$ 等の複合ペロブスカイト型酸化物を添加したり置換することにより圧電性の向上が図られている。

【0004】従来、電気機械結合係数K_pが大きく圧電性に優れた圧電磁器組成物として、 $Pb(Nb_{1/3}Co_{1/3})O_3$ 、 $-PbZrO_3$ 、 $-PbTiO_3$ 系の組成物が知られている。

【0005】一方、近年では、セラミックフィルタ、セラミックレゾネータのような圧電部品においても、基板

等の表面に実装可能なように種々の条件に対応できることが要求されており、このような圧電部品においては、部品を基板にリフロー半田付けする際、基板に実装された部品が230℃から300℃程度の高温に曝されるために部品に組み込まれる圧電素子にも耐熱性が要求されている。

【0006】また、例えば、圧電セラミックスの拡がり振動を利用した数キロヘルツ帯のフィルタにおいては、電気機械結合係数K_pが大きく、機械的品質係数Q_mが小さく、かつ補償減衰量を大きくするために、比誘電率ε_rが小さく、耐熱性に優れた材料が必要になる。特にデジタルセルラーフォンでは、隣接チャンネルの雑音防止のために保証帯域内でのフィルタの群遅延特性を安定化することが要求されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の上記した $Pb(Nb_{1/3}Co_{1/3})O_3$ 、 $-PbZrO_3$ 、 $-PbTiO_3$ 系の磁器組成物は、耐熱性が低くリフロー半田付け前後の圧電特性や共振周波数の変化が大きく、実用上の問題となっていた。また、熱衝撃試験後の圧電特性や共振周波数の変化も大きいため、環境変化の激しい車両搭載用通信装置などのフィルタ等に用いた場合、素子の特性変化によって安定した送受信ができなくなるという問題があった。

【0008】さらに、比誘電率ε_rが1800程度と高いために、部分電極を形成して素子を形成する必要があり、また、機械的品質係数Q_mが大きいために群遅延特性が悪いという問題点があった。

【0009】本発明の圧電磁器組成物は、電気機械結合係数K_pが大きく、更に機械的品質係数Q_mが小さく、比誘電率ε_rが小さく、耐熱性に優れた圧電磁器組成物を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、Pb、Zr、Ti、Sr、Na、Nb、Y、CrおよびCoを含む複合ペロブスカイト型化合物であって、一定の組成を有するものは電気機械結合係数K_pが大きく、機械的品質係数Q_mが小さく、比誘電率ε_rが小さく、耐熱性および耐熱衝撃性に優れた圧電磁器組成物を得ることができしことを知見し、本発明に至った。

【0011】即ち、本発明の圧電磁器組成物は、金属成分として少なくともPb、Zr、Ti、Sr、Na、Nb、Y、CrおよびCoを含むペロブスカイト型化合物であって、その組成式を $(Pb_{1-x-y-z}Sr_xNa_yM_z), (Nb, Y, Cr, Co), Ti, Zr_{1-x-y-z}O_3$ (ここで、MはLa、Gd、Nd、Sm、Prのうち少なくとも一種)と表わした時、前記x、y、z、

a、b、c、d、e、f、gが、 $0.005 \leq x \leq 0.08$ 、 $0.001 \leq y \leq 0.005$ 、 $0.002 \leq z \leq 0.05$ 、 $0.95 \leq a \leq 1.05$ 、 $0.47 \leq b \leq$

3

$0.70, 0.02 \leq c \leq 0.31, 0.11 \leq d \leq 0.42, 0.01 \leq e \leq 0.12, 0.02 \leq f \leq 0.15, 0.46 \leq g \leq 0.52, b+c+d+e=1.00$ を満足するものである。

【0012】

【作用】本発明の圧電磁器組成物では、 $PbZrO_3 - PbTiO_3$ 系の磁器組成物のZrおよびTiの一部をNb, Y, Cr, Coで置換し、Pbの一部をSrと、Naと、La, Gd, Nd, Sm, Prのうち少なくとも一種で置換することにより、高い電気機械結合係数 K_p 、低い機械的品質係数 Q_m 、低い比誘電率 ϵ_r を示すとともに、耐熱性を向上することが可能となる。

【0013】本発明では、特にPbの一部を所定量のNaで置換することにより、耐熱性を向上できるとともに、比誘電率を低下させることができる。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の圧電磁器組成物は、Pb, Zr, Ti, Sr, Na, Nb, Y, CrおよびCoを含む複合ペロブスカイト型化合物であって、組成式が $(Pb_{1-x-y-z}Sr_xNa_yM_z)(Nb,Y,Cr,Co)_fTi_{1-f}Zr_{1-f}O_3$ で表されるものであるが、ここで、x, y, zを上記の範囲に設定した理由について説明する。

【0015】Srによる置換量xを $0.005 \leq x \leq 0.08$ としたのは、xが0.005未満の場合は電気機械結合係数 K_p が小さく、0.08よりも大きい場合には比誘電率 ϵ_r が大きくなるためである。Srによる置換量xは、耐熱性の安定性という理由から $0.01 \leq x \leq 0.03$ であることが望ましい。

【0016】Naによる置換量yを $0.001 \leq y \leq 0.005$ としたのは、yが0.001未満では比誘電率 ϵ_r が大きくなり、yが0.005よりも大きい場合には機械的品質係数 Q_m が大きく、耐熱性が低下するからである。Naによる置換量yは、比誘電率 ϵ_r や機械的品質係数 Q_m の低下、耐湿性という観点から $0.001 \leq f \leq 0.004$ とすることが望ましい。

【0017】M(La, Gd, Nd, Sm, Pr)による置換量zを $0.002 \leq z \leq 0.05$ としたのは、zが0.002未満の場合は電気機械結合係数 K_p が小さくなり、zが0.05よりも大きい場合には比誘電率 ϵ_r が高く、耐熱性が低下するためである。M(La, Gd, Nd, Sm, Pr)による置換量zは、耐熱性の安定性という理由から $0.003 \leq z \leq 0.02$ であることが望ましい。また、MとしてはLaが望ましい。

【0018】次に、a, b, c, d, e, f, gを上記の範囲に設定した理由について説明する。Aサイトのaを $0.95 \leq a \leq 1.05$ としたのは、aが0.95未満の場合や1.05よりも大きい場合には電気機械結合係数 K_p が低下し、耐熱性が低下するからである。Aサイトのaは、機械的品質係数 Q_m の温度特性の平坦化と

4

いう理由から $0.99 \leq a \leq 1.01$ であることが特に望ましい。

【0019】また、Nb量のbを $0.47 \leq b \leq 0.70$ としたのは、bが0.47未満では機械的品質係数 Q_m が大きくなり、bが0.70よりも大きい場合には比誘電率 ϵ_r が大きくなり耐熱性が低下するからである。Nb量のbは、耐熱性の安定性という理由から $0.49 \leq b \leq 0.65$ とすることが望ましい。

【0020】さらに、Y量のcを $0.02 \leq c \leq 0.31$ としたのは、cが0.02未満の場合には耐熱性が低下し、0.31よりも大きい場合には機械的品質係数 Q_m が大きくなり群遅延時間特性が低下するからである。Y量のcは、機械的品質係数 Q_m の温度特性の平坦化という理由から $0.09 \leq c \leq 0.17$ であることが望ましい。

【0021】Cr量のdを $0.11 \leq d \leq 0.42$ としたのは、dが0.11未満では比誘電率が大きく、耐熱性が低下し、0.42よりも大きいと比誘電率 ϵ_r が高くなり耐熱性が劣化するからである。Cr量のdは、耐熱性の安定性という理由から $0.20 \leq d \leq 0.26$ とすることが望ましい。

【0022】Co量のeを $0.01 \leq e \leq 0.12$ としたのは、eが0.01未満では機械的品質係数 Q_m が増加し、電気機械結合係数 K_p が低下し、耐熱性が低下し、0.12よりも大きいと機械的品質係数 Q_m が大きくなり過ぎるからである。Co量のeは、機械的品質係数 Q_m の温度特性の平坦化という理由から $0.02 \leq e \leq 0.09$ とすることが望ましい。

【0023】(Nb, Y, Cr, Co)のBサイトへの置換量fを $0.02 \leq f \leq 0.15$ としたのは、gが0.02未満では電気機械結合係数 K_p が低下し、また0.15よりも大きいと比誘電率 ϵ_r が大きくなり、耐熱性が急激に低下するからである。(Nb, Y, Cr, Co)のBサイトへの置換量gは、誘電率の温度特性の平坦化という理由から $0.05 \leq f \leq 0.07$ とすることが望ましい。

【0024】TiのZrへの置換量gを $0.46 \leq g \leq 0.52$ としたのは、gが0.46未満の場合は、耐熱性が低下し、0.52よりも大きい場合には電気機械結合係数 K_p が低くなり過ぎるためである。TiのZrへの置換量gは、電気機械結合係数 K_p の温度特性の平坦化という理由から $0.48 \leq g \leq 0.51$ であることが望ましい。

【0025】本発明の圧電磁器組成物としては、組成式を $(Pb_{1-x-y-z}Sr_xNa_yM_z)(Nb,Y,Cr,Co)_fTi_{1-f}Zr_{1-f}O_3$ （ここで、MはLa, Gd, Nd, Sm, Prのうち少なくとも一種）と表わした時、x, y, z, a, b, c, d, e, f, gが、 $0.01 \leq x \leq 0.03, 0.001 \leq y \leq 0.004, 0.003 \leq z \leq 0.02, 0.99 \leq a \leq 1.01$

10

20

30

40

50

0.1, 0.49 ≤ b ≤ 0.65, 0.09 ≤ c ≤ 0.17, 0.20 ≤ d ≤ 0.26, 0.02 ≤ e ≤ 0.09, 0.05 ≤ f ≤ 0.07, 0.48 ≤ g ≤ 0.51を満足することが望ましい。

【0026】そして、本発明の圧電磁器組成物は、例えば、原料としてPbO、ZrO₂、TiO₂、Nb₂O₅、Cr₂O₃、Y₂O₃、Co₂O₃、およびSr、Naを含む酸化物または炭酸塩、さらにLa、Gd、Nd、Sm、Prのうち少なくとも一種を含む酸化物または炭酸塩の各原料粉末を所定量秤量し、ボールミル等で10～24時間湿式混合し、次いで、この混合物を脱水、乾燥した後、800～1100℃で1～3時間仮焼し、当該仮焼物を再びボールミル等で粉碎する。

【0027】その後、この粉碎物に有機バインダーを混合し、造粒後、所定圧力で成形して成形体を作製し、これらを大気中において1200～1350℃で0.5～4時間焼成することにより得られる。

* 【表1】

試料 No.	Pb _{1-x-y-z} Sr _x Na _y M _z (Nb _{1-x-y-z} Y _x Cr _y Co _z), Ti _{1-x-y-z} O ₂									
	Sr x	Na y	M z	a	b	c	d	e	f	g
*1	—	0.003	La 0.003	1.00	0.58	0.12	0.20	0.10	0.08	0.48
*2	0.001	0.001	La 0.002	1.00	0.50	0.30	0.30	0.10	0.08	0.49
*3	0.005	0.001	La 0.001	1.00	0.50	0.20	0.20	0.10	0.06	0.49
4	0.005	0.002	La 0.005	1.00	0.58	0.12	0.20	0.10	0.06	0.48
5	0.010	0.003	La 0.005	1.00	0.58	0.12	0.20	0.10	0.08	0.49
6	0.015	0.002	La 0.004	1.00	0.61	0.10	0.22	0.07	0.05	0.49
7	0.015	0.002	La 0.004	1.00	0.66	0.10	0.22	0.12	0.05	0.49
*8	0.015	0.001	La 0.004	1.08	0.57	0.10	0.25	0.08	0.08	0.48
9	0.020	0.003	La 0.005	1.00	0.58	0.12	0.20	0.10	0.08	0.49
*10	0.020	0.001	La 0.001	1.00	0.50	0.20	0.30	—	0.08	0.49
*11	0.020	0.001	La 0.003	1.00	0.80	0.10	0.20	0.10	0.01	0.49
*12	0.020	0.001	La 0.003	0.94	0.65	0.15	0.18	0.02	0.05	0.49
13	0.020	0.001	La 0.003	0.85	0.50	0.20	0.20	0.10	0.08	0.49
14	0.020	0.001	La 0.003	0.98	0.51	0.15	0.30	0.04	0.07	0.49
15	0.020	0.001	La 0.003	0.89	0.50	0.20	0.20	0.10	0.06	0.49
16	0.020	0.001	La 0.003	1.00	0.50	0.20	0.20	0.10	0.06	0.49
17	0.020	0.001	La 0.003	1.01	0.51	0.15	0.30	0.04	0.07	0.49
18	0.020	0.001	La 0.003	1.03	0.50	0.20	0.20	0.10	0.08	0.48
*19	0.020	0.001	La 0.003	1.05	0.50	0.20	0.20	0.10	0.18	0.53
20	0.020	0.001	La 0.004	1.00	0.50	0.20	0.20	0.10	0.08	0.49
*21	0.020	0.001	La 0.004	1.00	0.51	0.15	0.30	0.04	0.07	0.45
22	0.020	0.001	La 0.004	1.00	0.51	0.15	0.30	0.04	0.07	0.48
23	0.020	0.001	La 0.004	1.00	0.47	0.15	0.30	0.08	0.06	0.48
24	0.020	0.001	La 0.004	1.00	0.47	0.15	0.28	0.10	0.06	0.48
25	0.020	0.001	La 0.004	1.00	0.65	0.10	0.15	0.10	0.06	0.48
26	0.020	0.001	La 0.004	1.00	0.51	0.15	0.30	0.04	0.07	0.50
27	0.020	0.001	La 0.004	1.00	0.51	0.15	0.30	0.04	0.07	0.52
28	0.020	0.001	La 0.004	1.00	0.51	0.15	0.30	0.04	0.07	0.46
29	0.020	0.001	La 0.004	1.00	0.51	0.15	0.30	0.04	0.07	0.51
30	0.020	0.001	La 0.004	1.00	0.51	0.15	0.30	0.04	0.02	0.49
31	0.020	0.001	La 0.004	1.00	0.51	0.15	0.30	0.04	0.12	0.49
32	0.020	0.001	La 0.004	1.00	0.51	0.15	0.30	0.04	0.15	0.49
33	0.020	0.001	La 0.004	1.00	0.51	0.15	0.33	0.01	0.07	0.49
34	0.020	0.001	La 0.004	1.00	0.51	0.07	0.33	0.09	0.07	0.49
35	0.020	0.001	La 0.004	1.00	0.51	0.02	0.36	0.12	0.07	0.49

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0031】

【表2】

*【0028】得られた圧電磁器では、(Pb_{1-x-y-z}Sr_xNa_yM_z), (Nb_{1-x-y-z}Y_xCr_yCo_z), Ti_{1-x-y-z}O₂からなる正方晶のペロブスカイト型結晶相が析出しており、さらにその他に菱面体晶のペロブスカイト型結晶相が析出しても良い。

【0029】

【実施例】原料粉末としてPbO、ZrO₂、TiO₂、Nb₂O₅、Cr₂O₃、Y₂O₃、Co₂O₃、およびSrCO₃、Na₂CO₃、さらにLa、Gd、Nd、Sm、Prのうち少なくとも一種の酸化物の各原料粉末を、表1および表2に示すような組成となるように所定量秤量し、ZrO₂ボールを用いたボールミルで12時間以上湿式混合し、次いで、この混合物を脱水、乾燥した後、900℃で3時間仮焼し、当該仮焼物を再びボールミルで粉碎した。

【0030】

試料 No.	(Pb _{1-x-y-z} Sr _x Na _y M _z)(Nb _a Y _b Cr _c Co _d)Ti _e Zr _{f-g} O ₃										
	Sr x	Na y	M z	a	b	c	d	e	f	g	
36	0.020	0.001	Gd 0.004	1.00	0.51	0.15	0.30	0.04	0.07	0.49	
37	0.020	0.001	Nd 0.004	1.00	0.51	0.15	0.30	0.04	0.07	0.49	
38	0.020	0.001	Sm 0.004	1.00	0.51	0.15	0.30	0.04	0.07	0.49	
39	0.020	0.001	Pr 0.004	1.00	0.51	0.15	0.30	0.04	0.07	0.49	
40	0.020	0.001	La 0.004	1.00	0.51	0.15	0.30	0.04	0.07	0.53	
41	0.020	0.001	La 0.004	1.00	0.20	0.40	0.20	0.20	0.07	0.48	
42	0.020	0.001	La 0.005	1.00	0.58	0.12	0.20	0.10	0.06	0.48	
43	0.020	0.001	La 0.005	1.00	0.58	0.12	0.20	0.10	0.10	0.48	
44	0.020	0.001	La 0.005	1.00	0.58	0.12	0.21	0.09	0.10	0.43	
45	0.020	0.001	La 0.005	1.00	0.58	0.12	0.26	0.04	0.10	0.48	
46	0.020	0.001	La 0.005	1.00	0.50	0.12	0.35	0.03	0.10	0.48	
47	0.020	0.001	La 0.005	1.00	0.50	0.07	0.40	0.03	0.10	0.48	
48	0.020	0.001	La 0.005	1.00	0.50	0.05	0.42	0.03	0.10	0.48	
49	0.020	0.001	La 0.005	1.00	0.58	0.12	0.20	0.10	0.20	0.48	
50	0.020	0.001	La 0.020	1.00	0.52	0.15	0.25	0.08	0.07	0.49	
51	0.020	0.001	La 0.030	1.00	0.52	0.15	0.25	0.08	0.07	0.49	
52	0.020	0.001	La 0.040	1.00	0.52	0.15	0.25	0.08	0.07	0.49	
53	0.020	0.001	La 0.050	1.00	0.52	0.15	0.25	0.08	0.07	0.49	
54	0.020	0.002	La 0.005	1.00	0.58	0.12	0.20	0.10	0.07	0.48	
55	0.020	0.002	La 0.005	1.00	0.58	0.12	0.20	0.10	0.06	0.48	
56	0.020	0.003	La 0.005	1.00	0.58	0.12	0.20	0.10	0.06	0.48	
57	0.020	0.004	La 0.005	1.00	0.58	0.12	0.20	0.10	0.06	0.48	
58	0.020	0.005	La 0.005	1.00	0.58	0.12	0.20	0.10	0.06	0.48	
59	0.020	0.002	La 0.004	1.00	0.50	0.01	0.39	0.10	0.05	0.49	
60	0.020	0.006	La 0.005	1.00	0.58	0.12	0.20	0.10	0.10	0.48	
61	0.030	0.001	La 0.010	1.00	0.60	0.10	0.20	0.10	0.05	0.49	
62	0.050	0.001	La 0.070	1.00	0.75	0.10	0.10	0.05	0.06	0.49	
63	0.050	0.001	La 0.005	1.00	0.60	0.15	0.15	0.10	0.06	0.49	
64	0.050	0.001	La 0.005	1.00	0.51	0.17	0.30	0.02	0.06	0.49	
65	0.060	0.002	La 0.004	1.00	0.25	0.15	0.50	0.10	0.05	0.49	
66	0.060	0.002	La 0.005	1.00	0.58	0.12	0.20	0.10	0.06	0.48	
67	0.090	0.002	La 0.005	1.00	0.58	0.12	0.20	0.10	0.06	0.48	
68	0.020	0.001	La 0.005	1.00	0.70	0.10	0.15	0.05	0.06	0.48	

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0032】その後、この粉砕物に有機バインダー（PVA）を混合し、造粒した。得られた粉末を1.5 t o n / c m³ の圧力で直径23 mm、厚さ2 mmの寸法からなる円板にプレス成形した。さらに、これらの成形体 30 をMgO等からなる容器内に密閉し、大気中1250℃で2時間の条件で焼成した。

【0033】得られた焼結体を研磨して厚み0.5 mmの円板を形成した。この円板の両主面にAgペーストを600℃で焼付けることにより電極を形成し、80℃のシリコンオイル中で3 k v / m mの直流電圧を30分間印加して分極処理した後、電気機械結合係数K_p、機械的品質係数Q_m、耐熱性を評価した。また、比誘電率ε_rをインピーダンスメータで求められた容量から計算して求めた。電気機械結合係数K_p、機械的品質係数Q_m 40 はインピーダンスメータ（測定周波数1 k H Z、測定電圧1 V r m s）で測定した共振周波数と反共振周波数の値から計算により求めた。耐熱性は、250℃をピークとする半田リフロー炉を3回連続して通過させる試験を行った際の、試験前の共振周波数f_{r1}と試験後の共振周波数f_{r2}の値から、f r a = | (f r 2 - f r 1) | / f r 1 × 1 0 0 の式を用いて算出した変化率f r a で評価した。これらの結果を表3および表4に示す。

【0034】

【表3】

試料 No.	kp(O)	Qm	εr	fra(O)
*1	38.5	170	1083	0.18
*2	38.0	205	1190	0.42
*3	37.0	200	1050	0.37
4	41.0	153	1130	0.08
5	43.0	142	1100	0.09
6	48.2	155	1100	0.02
7	49.0	142	1120	0.03
*8	34.0	190	1170	0.47
9	44.0	140	1180	0.08
*10	39.0	210	1120	0.21
*11	28.0	240	1100	0.57
*12	28.0	210	1150	0.35
13	38.0	180	1180	0.09
14	48.0	137	1300	0.04
15	47.0	140	1280	0.06
16	45.0	143	1140	0.07
17	50.0	129	1310	0.03
18	47.0	128	1280	0.04
*19	32.0	140	1010	0.15
20	47.0	123	1310	0.09
*21	30.0	100	980	0.64
22	49.0	135	1320	0.03
23	48.5	130	1300	0.04
24	49.0	138	1310	0.05
25	50.0	132	1300	0.06
26	47.0	140	1270	0.05
27	43.0	152	1210	0.08
28	48.0	137	1280	0.09
29	45.0	146	1230	0.07
30	40.5	150	1200	0.08
31	46.5	132	1280	0.08
32	47.0	136	1300	0.07
33	48.0	125	1340	0.04
34	47.4	134	1320	0.05
35	45.5	138	1280	0.09

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0035】

【表4】

試料 No.	kp(O)	Qm	εr	fra(O)
36	45.3	140	1310	0.02
37	46.5	134	1330	0.04
38	47.5	132	1360	0.08
39	47.0	130	1350	0.04
*40	31.0	175	1200	0.15
*41	33.0	270	1070	0.14
42	46.0	142	1200	0.08
43	48.0	135	1370	0.08
44	43.5	130	1180	0.05
45	43.0	135	1150	0.04
46	42.5	142	1120	0.04
47	42.5	144	1120	0.04
48	42.0	145	1100	0.03
*49	51.0	140	1620	0.44
50	49.5	134	1350	0.03
51	50.0	130	1370	0.07
52	51.5	122	1390	0.09
53	52.0	121	1450	0.10
54	47.0	141	1320	0.05
55	46.0	138	1270	0.03
56	45.0	152	1290	0.06
57	45.0	182	1210	0.05
58	41.0	170	1180	0.02
*59	40.0	172	1400	0.46
*60	38.0	320	1020	0.92
61	47.0	150	1380	0.05
*62	53.0	120	1730	0.64
63	50.0	144	1350	0.03
64	47.0	162	1320	0.05
*65	42.0	193	1530	0.21
66	48.3	153	1490	0.09
*67	50.0	130	1610	0.34
68	50.0	128	1480	0.09

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0036】尚、表1および表2における試料No.1～35および40～68は組成式のMとしてLaを用い、試料No.36はMとしてGdを用い、試料No.37はMとしてNdを用い、試料No.38はMとしてSmを用い、試料No.39はMとしてPrを用いた。

30 【0037】これらの表3および表4から、本発明の圧電磁器組成物は電気機械結合係数Kpが40%以上と大きく、機械的品質係数Qmが200以下と低く、比誘電率は1500以下と低く、また、耐熱試験によるfraの変化が0.1%以下と小さいことが判る。

【0038】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明によれば、PbZrO₃、-PbTiO₃系の磁器組成物のZrおよびTiの一部をNb、Y、Cr、Coで置換し、Pbの一部をSrと、Naと、La、Gd、Nd、Sm、Prのうち少なくとも一種で置換することにより、高い電気機械結合係数Kp、低い機械的品質係数Qm、低い比誘電率εrを示すとともに、耐熱性を向上することができ、表面実装が可能でかつ高帯域な圧電フィルタ、特にデジタル対応の圧電素子として有効に用いられる圧電磁器組成物を得ることができる。

40

(7)

特開平9-157006

フロントページの続き

(72)発明者 江口 知宣

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株
式会社総合研究所内

JP 09-157006 A

(11) Publication number : 09-157006 (51) Int. CI. C04B 35/46
(43) Date of publication of application : 17.06.1997 G01L 1/12
H01L 41/187
H01L 41/24

(21) Application number : 07-312539 (71) Applicant : KYOCERA CORP
(22) Date of filing : 30.11.1995 (72) Inventor : ONIZUKA KATSUHIKO
HIGASHIBETSUPU MAKOTO
YOSHIMURA KENICHI
EGUCHI TOMONOBU

(54) PIEZOELECTRIC PORCELAIN COMPOSITION

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a porcelain compsn. having a high electromechanical coupling factor, a low mechanical quality factor and a low relative dielectric constant and excellent in heat resistance by specifying the compsn. of a perovskite type compd. contg. Pb, Zr, Ti, Sr, Na, Nb, Y, Cr and Co. SOLUTION: This porcelain compsn. is a perovskite type compd. contg. at least Pb, Zr, Ti, Sr, Na, Nb, Y, Cr and Co as metallic components and is represented by the formula (where M is La, Gd, Nd, Sm or Pr, $0.005 \leq x \leq 0.08$, $0.001 \leq y \leq 0.005$, $0.002 \leq z \leq 0.05$, $0.95 \leq a \leq 1.05$, $0.47 \leq b \leq 0.70$, $0.02 \leq c \leq 0.31$, $0.11 \leq d \leq 0.42$, $0.01 \leq e \leq 0.12$, $0.02 \leq f \leq 0.15$, $0.46 \leq g \leq 0.52$ and $b+c+d+e=1.00$). This compsn. is especially fit for the 2nd intermediate-frequency filters of movable communications appliances such as analogue and digital cellular phones.

Disclaimer

This is a machine translation performed by NCIPI (<http://www.ipdl.ncipi.go.jp>) and received and compiled with PatBot (<http://www.patbot.de>). PatBot can't make any guarantees that this translation is received and displayed completely!

Notices from NCIPI

Copyright (C) JPO, NCIPI

The JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] As a metal component, at least Pb, Zr, Ti, Sr, Na, Nb, Y, It is a perovskite mold compound containing Cr and Co, and is the empirical formula $(Pb_{1-x-y-z} Sr_x Na_y M_z) a (Nb_b Y_c Cr_d Co_e) f Ti_g Zr_{1-f-g} O_3$ (here) When M expresses a kind at least among La, Gd, Nd, Sm, and Pr, Said x, and y, z, a, b, c, d, e, f and g are $0.005 \leq x \leq 0.080$, $0.001 \leq y \leq 0.0050$, $0.002 \leq z \leq 0.050$, $0.95 \leq a \leq 1.050$, $0.47 \leq b \leq 0.700$, $0.02 \leq c \leq 0.310$, $0.11 \leq d \leq 0.420$, $0.01 \leq e \leq 0.120$, $0.02 \leq f \leq 0.150$, $0.46 \leq g \leq 0.52$. Piezoelectric-ceramics constituent characterized by satisfying $b+c+d+e=1.00$.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to the piezoelectric-ceramics constituent which fits the second intermediate frequency filter of mobile transmitters, such as an analog cellular phon and a digital cellular phon, especially with respect to the piezoelectric-ceramics constituent used for a ceramic filter, a ceramic resonator, an ultrasonic application trembler, a piezo-electric buzzer, a piezo-electric ignition unit, an ultrasonic motor, a piezo-electric fan, a piezo-electric sensor, an electrostrictive actuator, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] From the former, there are a ceramic filter, a ceramic resonator, an ultrasonic application trembler, a piezo-electric buzzer, a piezo-electric ignition unit, an ultrasonic motor, a piezo-electric fan, a piezo-electric sensor, an electrostrictive actuator, etc. as a product using a piezoelectric-ceramics constituent, for example.

[0003] Here as components, such as a ceramic filter and a ceramic

resonator $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$ The porcelain constituent used as the principal component is used. this -- Nb $2O_5$ MnO_2 etc. -- a metallic oxide and $Pb(Nb_2 / 3 Mg 1/3) O_3$ $Pb(Nb_2 / 3 Co 1/3) O_3$ etc. -- piezoelectric improvement is achieved by adding a compound perovskite mold oxide or permuting.

[0004] It is $Pb(Nb_2 / 3 Co 1/3) O_3$ - $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$ as a piezoelectric-ceramics

constituent the electromechanical coupling coefficient K_p excelled [constituent] in piezoelectric greatly conventionally. The constituent of a system is known.

[0005] Thermal resistance is demanded also of the piezoelectric device included in components since the components mounted in the substrate in case reflow soldering of the components was carried out [in / to be able to respond to various conditions so that it can mount in front faces, such as a substrate, also in piezo-electricity components like / in recent years / a ceramic filter and ceramic resonator on the other hand is demanded, and / such piezo-electricity components] at a substrate are put to a 230 to about 300 degrees C elevated temperature.

[0006] moreover -- for example, in the filter of several kHz band using flare vibration of electrostrictive ceramics, an electromechanical coupling coefficient K_p is large, a mechanical quality factor Q_m is small, and in order to enlarge the compensation magnitude of attenuation, specific-inductive-capacity ϵ_{pn} is small, and the ingredient excellent in thermal resistance is needed. In the digital cellular phon, it is required especially that the group delay frequency characteristics of the filter in a guarantee band should be stabilized for noise prevention of an adjacent channel.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, $\text{Pb}(\text{Nb}_2 / 3 \text{ Co } 1/3) \text{O}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ which the former described above The porcelain constituent of a system had a large change of the piezo-electric property before and behind reflow soldering, or resonance frequency, and thermal resistance had become low a practical problem. Moreover, since change of the piezo-electric property after a spalling test or resonance frequency was also large, when it used for filters, such as an intense communication device for car loading of an environmental variation, etc., there was a problem of the transmission and reception stabilized by property change of a component becoming impossible.

[0008]Furthermore, about 1800 and since it was high, specific-inductive-capacity ϵ_{r} needed to form the partial electrode, the component needed to be formed, and since the mechanical quality factor Q_{m} was large, there was a trouble that group delay frequency characteristics were bad.

[0009]An electromechanical coupling coefficient K_{p} is large, a mechanical quality factor Q_{m} is still smaller, specific-inductive-capacity ϵ_{r} is small, and the piezoelectric-ceramics constituent of this invention aims at offering the piezoelectric-ceramics constituent excellent in thermal resistance.

[0010]

[Means for Solving the Problem]this invention person etc. was a compound perovskite mold compound containing Pb, Zr, Ti, Sr, Na, Nb, Y, Cr, and Co, and what has a fixed presentation had the large electromechanical coupling coefficient K_{p} , the mechanical quality factor Q_{m} was small, specific-inductive-capacity ϵ_{r} was small, the knowledge of the ability to obtain the piezoelectric-ceramics constituent excellent in thermal resistance and thermal shock resistance was carried out, and it resulted in this invention.

[0011]At least the piezoelectric-ceramics constituent of this invention as a metal component Namely, Pb, It is a perovskite mold compound containing Zr, Ti, Sr, Na, Nb, Y, Cr, and Co. It is the empirical formula $(\text{Pb}_{1-x-y-z} \text{Sr}_x \text{Na}_y \text{M}_z) \text{a} (\text{Nb}_b \text{Y}_c \text{Cr}_d \text{Co}_e) \text{f Tg Zr}_{1-f-g} \text{O}_3$ (here) When M expresses a kind at least among La, Gd, Nd, Sm, and Pr, Said x, and y, z, a, b, c, d, e, f and g $0.005 \leq x \leq 0.08$, $0.001 \leq y \leq 0.005$, $0.002 \leq z \leq 0.05$, $0.95 \leq a \leq 1.05$, $0.47 \leq b \leq 0.70$, $0.02 \leq c \leq 0.31$, $0.11 \leq d \leq 0.42$, $0.01 \leq e \leq 0.12$, $0.02 \leq f \leq 0.15$, $0.46 \leq g \leq 0.52$ and $b+c+d+e=1.00$ are satisfied.

[0012]

[Function]With the piezoelectric-ceramics constituent of this invention, it is $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$. While by permuting a part of Zr and Ti of the porcelain constituent of a system by Nb, Y, Cr, and Co, and permuting a part of Pb by Sr and Na by kind at least among La, Gd, Nd, Sm, and Pr shows the high electromechanical coupling coefficient K_{p} , the low mechanical quality factor Q_{m} , and low specific-inductive-capacity ϵ_{r} , it becomes possible to improve thermal resistance.

[0013]Especially in this invention, while being able to improve thermal resistance by permuting a part of Pb by Na of the specified quantity, specific inductive capacity can be reduced.

[0014]

[Embodiment of the Invention]The piezoelectric-ceramics constituent of this invention is a compound perovskite mold compound containing Pb, Zr, Ti, Sr, Na, Nb, Y, Cr, and Co, and an empirical formula $(\text{Pb}_{1-x-y-z} \text{Sr}_x \text{Na}_y \text{M}_z) \text{a} (\text{Nb}_b \text{Y}_c \text{Cr}_d \text{Co}_e) \text{f Tg Zr}_{1-f-g} \text{O}_3$. Although expressed, the reason for having set x, and y and z as the above-mentioned range is explained here.

[0015]Having set the amount x of permutations by Sr to $0.005 \leq x \leq 0.08$ has a small electromechanical coupling coefficient K_{p} , when x is less than 0.005, and when larger than 0.08, it is because specific-inductive-capacity ϵ_{r} becomes large. Since the amount x of permutations by Sr is called heat-resistant stability, it is desirable that it is $0.01 \leq x \leq 0.03$.

[0016] Specific-inductive-capacity ϵ becomes [y] large less than by 0.001, when larger than 0.005, the mechanical quality factor Q_m of y is large, and the amount y of permutations by Na was set to $0.001 \leq y \leq 0.005$ because thermal resistance fell. As for the amount y of permutations by Na, it is desirable to be referred to as $0.001 \leq f \leq 0.004$ from a viewpoint of the fall of specific-inductive-capacity ϵ or a mechanical quality factor Q_m and moisture resistance.

[0017] When z is less than 0.002, an electromechanical coupling coefficient K_p becomes small, when larger than 0.05, specific-inductive-capacity ϵ has high z, and the amount z of permutations by M (La, Gd, Nd, Sm, Pr) was set to $0.002 \leq z \leq 0.05$ for thermal resistance falling. As for the amount z of permutations by M (La, Gd, Nd, Sm, Pr), it is desirable that it is $0.003 \leq z \leq 0.02$ from the heat-resistant reason for stability ****. Moreover, as M, La is desirable.

[0018] Next, the reason for having set a, b, c, d, e, f, and g as the above-mentioned range is explained. a of A site was set to $0.95 \leq a \leq 1.05$ because an electromechanical coupling coefficient K_p fell and thermal resistance fell, when a is less than 0.95, or in being larger than 1.05. Since a of A site calls it flattening of the temperature characteristic of a mechanical quality factor Q_m , it is desirable that it is especially $0.99 \leq a \leq 1.01$.

[0019] Moreover, b of the amount of Nb(s) was set to $0.47 \leq b \leq 0.70$ because a mechanical quality factor Q_m becomes [b] large less than by 0.47, specific-inductive-capacity ϵ became [b] large in being larger than 0.70, and thermal resistance fell. Since b of the amount of Nb(s) calls it heat-resistant stability, it is desirable to be referred to as $0.49 \leq b \leq 0.65$.

[0020] Furthermore, c of the amount of Y was set to $0.02 \leq c \leq 0.31$ because thermal resistance fell, a mechanical quality factor Q_m became large and a group delay property fell, in being larger than 0.31 when c is less than 0.02. Since c of the amount of Y calls it flattening of the temperature characteristic of a mechanical quality factor Q_m , it is desirable that it is $0.09 \leq c \leq 0.17$.

[0021] It is because specific-inductive-capacity ϵ will become high and thermal resistance will deteriorate, if specific inductive capacity of d is large at less than 0.11, thermal resistance falls and it is larger than 0.42 to have set d of the amount of Cr(s) to $0.11 \leq d \leq 0.42$. Since d of the amount of Cr(s) calls it heat-resistant stability, it is desirable to be referred to as $0.20 \leq d \leq 0.26$.

[0022] It is because a mechanical quality factor Q_m will become large too much if a mechanical quality factor Q_m increases [e] less than by 0.01, an electromechanical coupling coefficient K_p falls, thermal resistance falls and it is larger than 0.12 to have set e of the amount of Co(es) to $0.01 \leq e \leq 0.12$. Since e of the amount of Co(es) calls it flattening of the temperature characteristic of a mechanical quality factor Q_m , it is desirable to be referred to as $0.02 \leq e \leq 0.09$.

[0023] (Nbb Yc Crd Coe) The amount f of permutations to B site was set to $0.02 \leq f \leq 0.15$ because specific-inductive-capacity ϵ would become large and thermal resistance would fall rapidly, if an electromechanical coupling coefficient K_p fell less than by 0.02 and g was larger than 0.15. (Nbb Yc Crd Coe) Since the amount g of permutations to B site is called flattening of the temperature characteristic of a dielectric constant, it is desirable to be referred to as $0.05 \leq f \leq 0.07$.

[0024] When g was less than 0.46, thermal resistance falls and the amount g of permutations to Zr of Ti was set to $0.46 \leq g \leq 0.52$ for an electromechanical coupling coefficient K_p passing in ** low, when larger than 0.52. Since the amount g of permutations to Zr of Ti is called flattening of the temperature characteristic of an electromechanical coupling coefficient K_p , it is desirable that it is $0.48 \leq g \leq 0.51$.

[0025] As a piezoelectric-ceramics constituent of this invention, it is an empirical formula $(\text{Pb}_{1-x-y-z} \text{Sr}_x \text{Na}_y \text{M}_z) \text{a} (\text{Nbb Yc Crd Coe}) \text{f Tig Zr}_{1-f-g} \text{O}_3$ (it

is here) When M expresses a kind at least among La, Gd, Nd, Sm, and Pr, x, and y, z, a, b, c, d, e, f and g $0.01 \leq x \leq 0.03$, $0.001 \leq y \leq 0.004$, $0.003 \leq z \leq 0.02$, $0.99 \leq a \leq 1.01$, $0.49 \leq b \leq 0.65$, $0.09 \leq c \leq 0.17$, $0.20 \leq d \leq 0.26$, $0.02 \leq e \leq 0.09$, $0.05 \leq f \leq 0.07$, It is desirable to satisfy $0.48 \leq g \leq 0.51$.

[0026] And PbO and ZrO₂, the piezoelectric-ceramics constituent of this invention as a raw material TiO₂, Nb₂O₅, Cr₂O₃, Y₂O₃, and Co₃O₄, Specified quantity weighing capacity of the oxide containing Sr and Na or a carbonate, the oxide that contains a kind at least among La, Gd, Nd, Sm, and Pr further, or each raw material powder of a carbonate is carried out, and wet blending is carried out with a ball mill etc. for 10 to 24 hours. And subsequently After dehydrating this mixture and drying, temporary quenching is carried out at 800-1100 degrees C for 1 to 3 hours, and a ball mill etc. grinds the temporary-quenching object concerned again.

[0027] Then, an organic binder is mixed in this grinding object, after granulation, it fabricates by the predetermined pressure, a Plastic solid is produced, and it is obtained by calcinating these at 1200-1350 degrees C in atmospheric air for 0.5 to 4 hours.

[0028] the obtained piezoelectric ceramics (Pb_{1-x-y-z} Sr_x Na_y M_z) -- a (Nb_b Y_c Cr_d Co_e) f Ti_g Zr_{1-f-g} O₃ from -- the perovskite mold crystal phase of becoming ***** deposits, and, further in addition to this, the perovskite mold crystal phase of ***** may deposit.

[0029]

[Example]

DOCKET NO: P 1999, 0008

SERIAL NO: 09/736,266

APPLICANT: Feltz et al.

LERNER AND GREENBERG P.A.

P.O. BOX 2480

HOLLYWOOD, FLORIDA 33022

TEL. (954) 925-1100